

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 100 62 577 A 1

51 Int. Cl.⁷:
C 07 F 15/00
C 07 F 15/04
B 01 J 31/12

21 Aktenzeichen: 100 62 577.0
22 Anmeldetag: 15. 12. 2000
43 Offenlegungstag: 11. 7. 2002

DE 100 62 577 A 1

71 Anmelder:
OMG AG & Co. KG, 63457 Hanau, DE

74 Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

72 Erfinder:
Beller, Matthias, Prof. Dr., 18119 Rostock, DE;
Andreo, Mario Gómez, Dr., 18057 Rostock, DE; Zapf,
Alexander, Dr., 18057 Rostock, DE; Karch, Ralf, Dr.,
63801 Kleinostheim, DE; Kleinwächter, Ingo, Dr.,
63457 Hanau, DE; Briel, Oliver, Dr., 63067
Offenbach, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE 44 47 066 A1
EP 07 19 758 A1

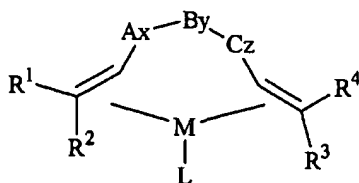
WO 2001042258 A1, zitiert als Fr 2801887 A1, da zum Zeitpunkt der Bescheidserstellung die PCT-Schrift nicht im Original vorlag;
W.A.Herrmann et al. "Heterocyclic Carbenes. 18. Chiral Oxazoline/Imidazoline-2-yliden Complexes", Organometallics 1998, 17(11), 2162-2168, zitiert aus Chemical Abstracts, Abstract, 1998, Vol.128, No. 257546k;
D.S.McGuinness et al. "Zerovalent Palladium and Nickel Complexes of Heterocyclic Carbenes: Oxidative Addition of Organic Halides, Carbon-Carbon Coupling Processes, and the Heck Reaction" Organometallics 1999, 18(9), 1596-1605, zitiert aus Chemical Abstracts, Abstract, 1999, Vol.130, No. 338234a;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

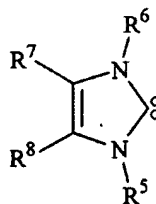
54 Carben-Dien-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin

57 Die Erfindung betrifft Carben-Dien-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin der allgemeinen Formel I,

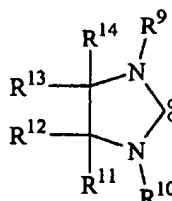


(I)

worin
M Nickel, Palladium oder Platin,
und
L ein monodentater Carbenligand der Formel II oder III



(II)



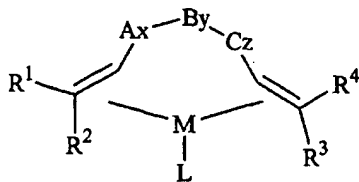
(III)

ist, und ihre Verwendung als Katalysatoren in organisch-chemischen Reaktoren.

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue, molekular definierte Carben-Dien-Komplexe von Nickel-, Palladium- und Platin, deren Herstellung und ihre Verwendung als Katalysatoren in organisch-chemischen Reaktionen.
- 5 [0002] Mehr als 80% der industriell produzierten Chemikalien werden durch katalytische Prozesse hergestellt. Katalytische Prozesse sind im allgemeinen ökonomischer und umweltfreundlicher als entsprechende stöchiometrische organische Reaktionen.
- [0003] Als homogene Katalysatoren finden neben Säuren und Basen vor allem Komplexverbindungen der Übergangsmetalle Verwendung. Insbesondere zeigen Edelmetall-Komplexverbindungen in vielen organischen Reaktionen eine besonders hohe katalytische Aktivität. Generell werden diese Edelmetall-Katalysatoren als in situ-Gemische von entsprechenden Metallsalzen und komplexierenden organischen Verbindungen, zum Beispiel Phosphane oder Amine, die die Liganden in den Komplexen bilden, eingesetzt.
- 10 [0004] Diese Verfahrensweise hat mehrere Nachteile.
- [0005] Die eigentlich aktive Katalysatorspezies muß erst direkt vor oder während der zu katalysierenden Reaktion gebildet werden, d. h. der Katalysator muß präformiert werden, um eine maximale Aktivität zu erreichen. Da optimale Präformierungsbedingungen und optimale Reaktionsbedingungen für die Katalysereaktion häufig nicht identisch sind, wird das teure Katalysatormetall in der Regel nicht optimal genutzt.
- 15 [0006] Bei Verwendung von in situ-Gemischen von Liganden und Metallsalzen wird nicht ohne weiteres eine definierte aktive Katalysatorspezies gebildet, was zu einem Verlust an Aktivität und damit zu nicht optimalen Raum-Zeit-Ausbeuten des Prozesses führt.
- [0007] Generell ist es schwierig, "unterkoordinierte" Metallkomplexe definiert zu erzeugen. Gerade solche Komplexe mit freien Koordinationsstellen am Metallzentrum sind bei vielen katalytischen Reaktionen besonders aktiv.
- [0008] Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe finden als homogene Katalysatoren in zahlreichen industriellen Prozessen und in der organischen Synthese im Labormaßstab Verwendung. Ein wichtiges Beispiel ist die Veredelung von Aryl-X-Verbindungen (X = Halogen, OTf, N₃⁺, OMs etc.). Insbesondere Brom- und Chloraromaten sind vielfältig nutzbare Zwischenprodukte der chemischen Industrie, etwa als Vorprodukte für die Herstellung von Agrointermediaten, Pharmazeutika, Farbstoffen, Funktionsmaterialien etc. Häufig angewandte Katalysatoren zur Funktionalisierung von Halogenaromaten oder Vinylhalogeniden zu aromatischen Olefinen bzw. Dienen (Heck-Reaktion, Stille-Reaktion), Biarylen (Suzuki-Reaktion), Alkinen (Sonogashira-Reaktion), Carbonsäurederivaten (Heck-Carbonylierung), Aminen (Buchwald-Hartwig-Reaktion) sind Nickel- und Palladiumkatalysatoren.
- 25 [0009] Ein wichtiges Beispiel für die industrielle Verwendung von Platinkatalysatoren ist die Hydrosilylierung, etwa bei der Herstellung von Organosilanen oder bei der Vernetzung von Silikonkautschuk.
- [0010] Palladiumkatalysatoren, die im Rahmen der Aktivierung und weiteren Veredelung von Halogenaromaten verwendet werden, sind sowohl Palladium-(II)- als auch Palladium-(0)-Komplexe, wobei Palladium-(0)-Verbindungen in der Regel die eigentlich katalytisch aktive Spezies der Reaktion sind. Insbesondere formuliert man gemäß Angaben in der Literatur koordinativ ungesättigte 14- und 16-Elektronen-Palladium-(0)-Komplexe, welche mit Donorliganden wie Phosphanen oder Carbenen stabilisiert werden, als aktive Spezies. Ähnlich verhält sich die Situation bei Nickelkatalysatoren.
- 35 [0011] Platinkatalysatoren, die bei der Hydrosilylierung eingesetzt werden, sind sowohl Platin-(IV)-, Platin-(II)-, als auch Platin-(0)-Komplexe, wobei insbesondere die Platin-(0)-Komplexe eine besonders hohe Aktivität besitzen und deshalb weite Verbreitung gefunden haben.
- [0012] Die für Olefinierungen, Alkinylierungen, Carbonylierungen, Arylierungen, Aminierungen und ähnliche Reaktionen von Aryl-X-Verbindungen beschriebenen Katalysatorsysteme weisen häufig nur mit nichtökonomischen Ausgangsmaterialien wie Iodaromaten und aktivierten Bromaromaten befriedigende katalytische Wechselzahlen ("turnover numbers" = TON) auf. Ansonsten müssen bei deaktivierten Bromaromaten und insbesondere bei Chloraromaten generell große Mengen an Katalysator – üblicherweise mehr als 1 Mol-% – zugesetzt werden, um technisch nutzbare Ausbeuten (> 90%) zu erzielen. Aufgrund der Komplexität der Reaktionsgemische ist zudem kein einfaches Katalysatorrecycling möglich, so daß auch die Rückführung des Katalysators hohe Kosten verursacht, die in der Regel einer technischen Realisierung entgegenstehen. Darüber hinaus ist es besonders bei der Herstellung von Wirkstoffen bzw. Wirkstoffvorprodukten unerwünscht, mit großen Mengen an Katalysator zu arbeiten, da ansonsten in diesem Fall Katalysatorrückstände im Produkt verbleiben. Neuere aktive Katalysatorsysteme basieren auf cyclopalladierten Phosphanen (W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priemeier, M. Beller, H. Fischer, Angew. Chem. 1995, 107, 1989; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1844) oder Gemischen von sterisch anspruchsvollen Arylphosphanen (J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, Angew. Chem. 1999, 111, 2570; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1999, 38, 2413) bzw. Tri-tert.-butylphosphan (A. F. Littke, G. C. Fu, Angew. Chem. 1998, 110, 3586; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998, 37, 3387) mit Palladiumsalzen oder Palladiumkomplexen.
- 45 [0013] Kostengünstige Chloraromaten sind jedoch auch mit diesen Katalysatoren generell nicht technisch befriedigend zu aktivieren, d. h. die Katalysatorproduktivitäten (TON) sind kleiner 10000 und Katalysatoraktivitäten (TOF) sind kleiner 1000 h⁻¹. Somit müssen für das Erreichen von hohen Ausbeuten vergleichsweise hohe Katalysatormengen eingesetzt werden, was das Verfahren sehr teuer macht. So betragen beispielsweise die Katalysatorkosten für die Herstellung von einem Kilogramm eines organischen Zwischenprodukts mit dem Molekulargewicht 200 bei Verwendung von 1 Mol-% Palladiumkatalysator bei derzeitigen Edelmetallpreisen mehr als 100 US\$. Die Notwendigkeit zur Verbesserung der Katalysatorproduktivität wird hierdurch deutlich. Es sind allerdings trotz aller Weiterentwicklungen der Katalysatoren in den letzten Jahren bis dato nur wenige industrielle Umsetzungen der Arylierung, Carbonylierung, Olefinierung etc. von Chloraromaten bekannt geworden.
- 55 [0014] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabenstellung zugrunde, neue molekular definierte Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe aufzufinden, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen, also die direkt in katalytischen Reaktionen eingesetzt werden können und die aufgrund ihrer Struktur aktivere und produktivere Katalysatorsy-

steme ergeben als bekannte in situ-Katalysatoren.

[0015] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung von Carben-Dien-Komplexen von Nickel-, Palladium und Platin der allgemeinen Formel I,

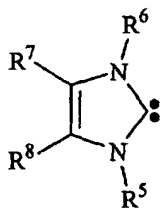


(I)

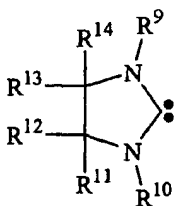
worin bedeutet

M Nickel, Palladium oder Platin,

L ein monodentater Carbenligand der Formel II oder III



(II)



(III)

A, B, C unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, eine CH₂-Gruppe, eine C(R¹⁵)_a(R¹⁶)_b-Gruppe, eine N(R¹⁷)_c-Gruppe, eine Si(R¹⁸)_d(R¹⁹)_e-Gruppe, wobei a, b, c, d, e unabhängig voneinander 0 oder 1 und für den Fall, daß a, b, c, d, e mindestens eines der beteiligten Reste 0 ist, A, B und C auch Teile eines Ringsystems sein können,

x, y, z 0 oder 1 und x + y + z = 1 bis 3,

R¹ bis R¹⁹ Wasserstoff, einen Alkyl-, einen Aryl-, einen Alkenylrest, O-Alkyl, O-C(O)-Alkyl, O-(Aryl), O-C(O)-Aryl, F, Cl, OH, NO₂, Si(Alkyl)₃, CF₃, CN, CO₂H, C(O)H, SO₃H, NH₂, NH(Alkyl), N(Alkyl)₂, P(Alkyl)₂, SO₂(Alkyl), SO(Alkyl), SO(Aryl), SO₂(Aryl), SO₃(Alkyl), SO₃(Aryl), S-Alkyl, S-Aryl, S-Alkenyl, NH-CO(Alkyl), CO₂(Alkyl), CONH₂, CO(Alkyl), NHCOH, NHCO₂(Alkyl), CO(Aryl), CO₂(Aryl), CH=CH-CO₂(Alkyl), CH=CH-CO₂H, P(Aryl)₂, PO(Aryl)₂, PO(Alkyl)₂, PO₃H, PO(O-Alkyl)₂, sowie für Gruppen eines beliebigen kondensierten Ringsystems, wobei Alkyl für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen und Alkenyl für einen ein- oder mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, die jeweils verzweigt und/oder mit Cl, F, Alkyl, O-Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH₂, CF₃ substituiert sein können, und Aryl für einen gegebenenfalls mit Cl, F, Alkyl, O-Alkyl, Phenyl, O-Phenyl substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest mit 5 bis 10 Atomen im Ring, steht.

[0016] Die erfindungsgemäßen Carben-Dien-Komplexe von Nickel-, Palladium und Platin der Formel I sind neu.

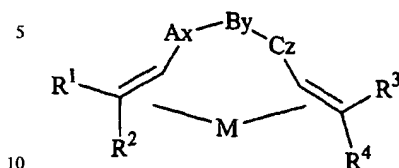
[0017] In Formel I steht M für das Zentralmetall, das Nickel, Palladium oder Platin sein kann.

[0018] Als Zentralmetall ist in den erfindungsgemäßen Komplexen Palladium bevorzugt.

[0019] Als Dienkomponente in den erfindungsgemäßen Carben-Dien-Komplexen der Formel I sind besonders bevorzugt Diallylether, Diallylamin, Diallylmethylamin, N-Acetyldiallylamin, Diallylsulfid, Diallylsilan, Diallyldimethylsilan, Divinyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan, Difurfurylether, Difurfurylamin, Bis(thiophen-2-ylmethyl)amin, Difurfurysulfid, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-dithien-2-ylidisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethoxy-1,3-divinyldisiloxan, 1,3-Dimethyl-1,3-divinyldisiloxandiol, 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxan, 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxan, 1,3-Divinylbenzol.

[0020] Von den Carbenen der Formel II und III als Liganden L in Formel I sind bevorzugt 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-yliden, 1,3-Bis-(1-adamantyl)-imidazol-yliden, 1,3-Bis-(tert-butyl)-imidazol-yliden, 1,3-Bis-(cyclohexyl)-imidazol-yliden, 1,3-Bis-(o-tolyl)-imidazol-yliden, 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-4-methylphenyl)-imidazol-yliden.

[0021] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung der neuen Katalysatoren der Formel I. Das Verfahren zur Herstellung der Komplexe der Formel I wird in der Weise durchgeführt, daß man ein Carben der Formel II' oder III oder eine entsprechende Carbenvorstufe in Gegenwart einer Base mit einem Metall-dien-Komplex der Formel IV



(IV)

umsetzt. In Formel IV haben M, A, B, C, x, y, z und R¹ bis R⁴ die oben bei Formel I angegebenen Bedeutungen. Der Komplex der Formel IV ist in Lösung durch weitere am Zentralmetall M koordinierte Liganden, die Dienmoleküle oder andere Komplexbildner sein können, stabilisiert.

[0022] Dieses Verfahren ist analog zu bekannten Herstellrouten für Monophosphanpalladiumdien-, Monophosphan-nickeldien und Monophosphanplatindien-Komplexen. Derartige Synthesewege sind beispielsweise in J. Krause, G. Cestarcic, K.-J. Haack, K. Seevogel, W. Storm, K.-R. Pörschke, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9807 beschrieben. Generell werden die hier beschriebenen neuen Katalysatoren durch Reaktion von Carbenen der Formel II oder III mit Nickel-, Palladium- oder Platindien-Komplexen hergestellt. Anstelle der Carbene können auch die entsprechenden Vorprodukte, etwa Imidazoliumsalze in Gegenwart von Basen, eingesetzt werden.

[0023] Eine weitere Syntheseroute zur Darstellung der erfindungsgemäßen Komplexe besteht in der Umsetzung von analogen Monophosphan-nickel-, bzw. Monophosphanpalladium- bzw. Monophosphanplatindien-Komplexen mit freien Carbenen oder Imidazoliumsalzen in Gegenwart von Basen unter Verdrängung des koordinierten Phosphan-Liganden durch das stärker koordinierende Carbenfragment. Alternativ kann auch ein Phosphan-Ligand aus einem gemischten Monocarbenmonophosphan-nickel- bzw. palladium- bzw. -platin-Komplex durch einen Überschuß von Dien verdrängt werden.

[0024] Die Carben-Dien-Komplexe der Formel I werden erfindungsgemäß als Katalysatoren für organisch-chemische Reaktionen eingesetzt. Typische Beispiele für derartige katalytische Reaktionen sind Olefinierungen (Heck-Reaktionen), Arylierungen und Alkinylierungen (Suzuki- und Stille-Reaktionen), Aminierungen, Veretherungen, Carbonylierungen, Cyanierungen, Alkinylierungen (Sonogashira-Reaktionen) von Aryl-X- oder Vinyl-X-Verbindungen, wobei X für J, Br, Cl, OSO₂CF₃, OSO₂CH₃, OSO₂(Aryl), OSO₂(Alkyl), N₂⁺ steht, Hydrosilylierungen von Olefinen, Alkinen oder Ketonen, Carbonylierungen von Olefinen und andere Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen.

[0025] Im allgemeinen wird der erfindungsgemäße Katalysator direkt ohne weitere Ligandenzusätze verwendet. Es kann jedoch vorteilhaft sein, bei katalytischen Anwendungen einen Überschuß an Ligand der Formel II oder III oder einen Überschuß an Dien zum Übergangsmetall einzusetzen.

[0026] Generell ist es üblich, die erfindungsgemäßen Katalysatoren aufgrund Ihrer Aktivität in sehr niedrigen Metallkonzentrationen (< 0.1 Mol-%) zu verwenden. Bevorzugt werden bei katalytischen Anwendungen Metallkonzentrationen zwischen 1 und 0.0001 Mol-% Metall eingesetzt.

[0027] Die erfindungsgemäßen Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe sind thermisch sehr stabil. So können die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei Reaktionstemperaturen bis über 250°C verwendet werden. Vorzugsweise werden die Katalysatoren bei Temperaturen von 20 bis 200°C eingesetzt; in vielen Fällen hat es sich bewährt, bei Temperaturen von 30 bis 180°C, bevorzugt 40 bis 160°C, zu arbeiten. Die Komplexe können ohne Verlust an Aktivität auch bei Druckreaktionen verwendet werden, wobei üblicherweise nur bis zu einem Druck von 100 bar gearbeitet wird, vorzugsweise jedoch im Bereich des Normaldrucks bis zu 60 bar.

[0028] Die erfindungsgemäßen Komplexe haben sich insbesondere als Katalysatoren zur Herstellung von arylierten Olefinen (Heck-Reaktionen), Biarylen (Suzuki-Reaktionen), Carbonsäuren und Aminen aus Arylhalogeniden oder Vinylhalogeniden bewährt. Weiterhin können auch andere Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen wie die Hydrosilylierung, Carbonylierungen oder Alkinylierungen mit Alkinen (Sonogashira-Kupplungen), Kreuzkupplungen mit metallorganischen Reagenzien (Zinkreagenzien, Zinnreagenzien etc.) mit den neuen Katalysatorsystemen katalysiert werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren können vorzugsweise für die Herstellung von Arylolefinen, Dienen, Biarylen, Benzoesäurederivaten, Acrylsäurederivaten, Arylalkanen, Alkinen, Aminen und Silylverbindungen eingesetzt werden. Die so hergestellten Verbindungen können unter anderem eingesetzt werden als UV-Absorber, als Zwischenprodukte für Pharmazeutika und Agrochemikalien, als Ligandvorstufen für Metallocenkatalysatoren, als Riechstoffe, Wirkstoffe und Bausteine für Polymere.

[0029] Beispielhaft zeigt sich die hohe Aktivität der erfindungsgemäßen Komplexe bei der Aktivierung von kostengünstigen, jedoch inerten Chloraromaten. Wie in den Versuchsbeispielen gezeigt, übertreffen erfindungsgemäße Palladiumkatalysatoren in einigen Reaktionen die besten Katalysatorsysteme, die bis dato in der Literatur bekannt geworden sind.

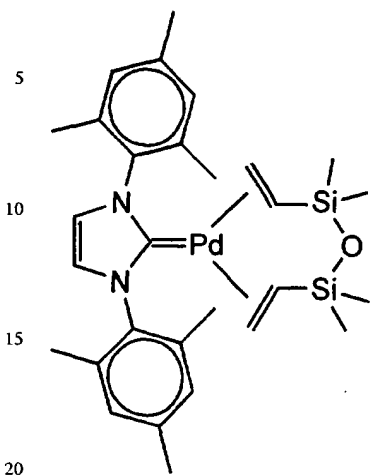
[0030] Besonders überraschend ist die Stabilität der erfindungsgemäßen Monocarben-dien-Komplexe, da es sich bei diesen Metallkomplexen um unterkoordinierte Spezies handelt. Obwohl Carbenliganden in der Organometallchemie seit einigen Jahren bekannt sind, sind keine Monocarben-Komplexe von Nickel-, Palladium oder Platin beschrieben. Durch die spezielle Kombination von Dien und Carben ist es überraschenderweise möglich, die erfindungsgemäßen Komplexe herzustellen.

[0031] Überraschend ist auch, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren die bekannten Phosphan-Komplexe in bestimmten Katalyseanwendungen signifikant übertreffen.

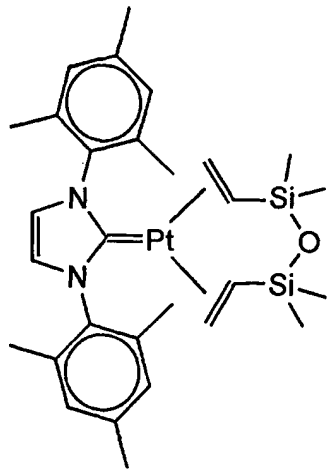
Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Carben-Dien-Ni/Pd/Pt-Komplexen

[0032] Man suspendiert 1 mmol $(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O})\{\text{Pd}(\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O})\}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ bzw. $(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O})\{\text{Pt}(\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O})\}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$: Diallylether) bei -30°C in 5 ml Dien. Die Suspension wird 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu der auf 30°C gekühlten Suspension wird 1 mmol Carben gegeben. Man läßt die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt anschließend etwa eine Stunde bei dieser Temperatur. Der ausgefallene weiße Feststoff wird von Lösemittel befreit, zweimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

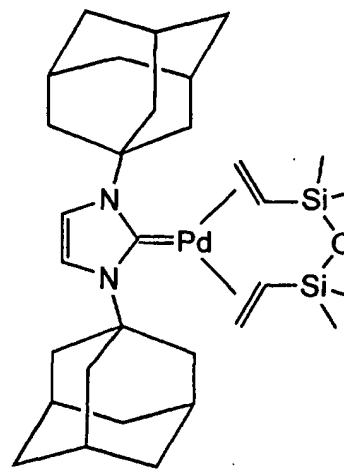
[0033] Nach dieser Vorschrift werden folgende Komplexe hergestellt:



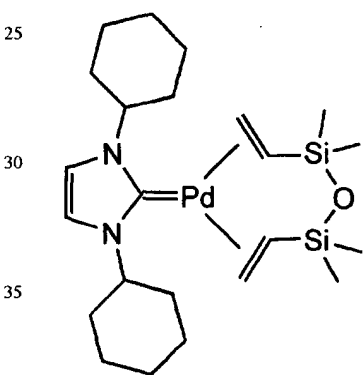
1



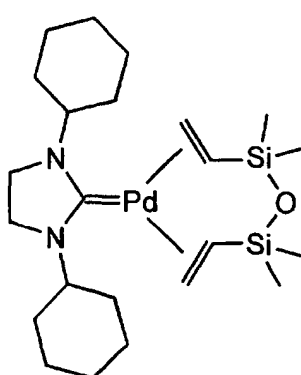
2



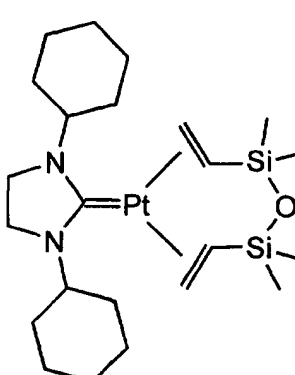
3



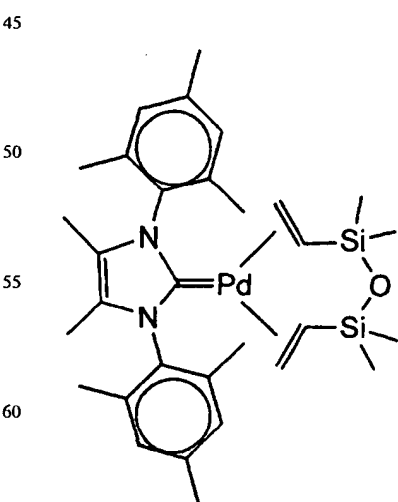
4



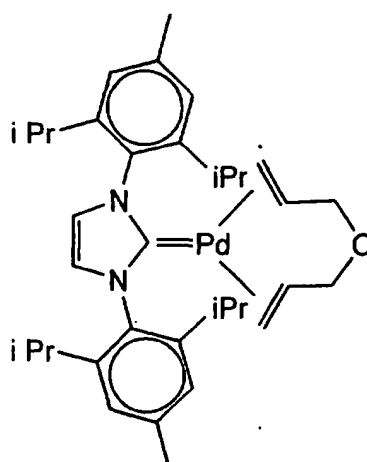
5



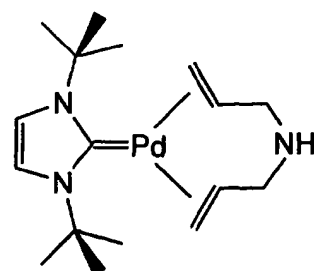
6



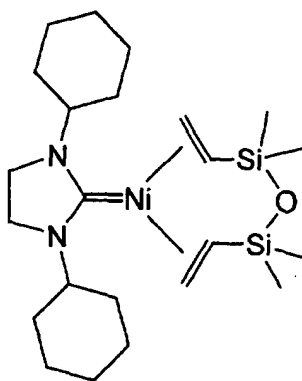
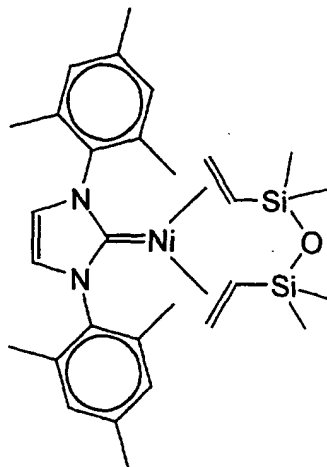
7



8



9


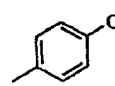

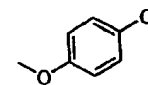
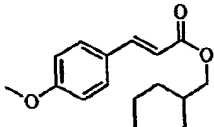

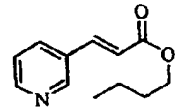

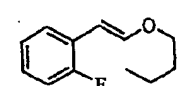



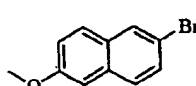
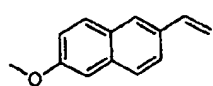
**10****11**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Heck-Reaktion

[0034] In einem Druckrohr werden unter einer Argon-Atmosphäre 5 mmol Arylhalogenid, 6 mmol Olefin, 6 mmol Base, die entsprechende Menge an Pd(0)-Katalysator sowie 500 mg Diethylenglycol-di-n-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 5 ml absolutiertem Dioxan gegeben. Das Rohr wird verschlossen und in ein 120°C heißes Siliconölbäd gehängt. Nach 24 h läßt man es auf Raumtemperatur abkühlen. Die Feststoffe werden in 5 ml Methylenchlorid und 5 ml 2 n Salzsäure gelöst. Die organische Phase wird gaschromatographisch analysiert. Die Produkte werden durch Destillation, Kristallisation aus Methanol/Aceton-Mischungen oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert.

Tabelle 1

Vergleich der erfindungsgemäßen Katalysatoren anhand verschiedener Substrate ^[a]

Nr.	Halogenaromat	Produkt	Katalysator	Ausb. [%] ^[b]	TON
12			1	35	350
13			8	74	740
14			9	42	420
15			1	32	320
16			8	82	820
17			9	69	690
18			1	54	540
19			8	87	870
20			9	85	850
21			1	45	450
22			8	67	670
23			9	42	420
24			1	76	760
25			8	93	930
26			9	89	890
27			8	68	6800 ^[c]
28 ^[d]			1	56	560
29 ^[d]			8	84	840
30 ^[d]			9	79	790

^[a] Gaschromatographisch bestimmt







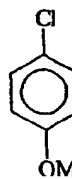

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Suzuki-Reaktion


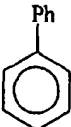






















[0035] In einem Druckrohr werden unter einer Argon-Atmosphäre 3.0 mmol Arylhalogenid, 4.0 mmol Phenylboronsäure, 3.0 mmol tri-Kaliumphosphat, 3.0 mmol Kaliumfluorid, die entsprechende Menge an Pd(0)-Katalysator und 100 µl Hexadecan (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 8 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Das Rohr wird verschlossen und in ein 100°C heißes Siliconölbäd gehängt. Nach 22 h läßt man es auf Raumtemperatur abkühlen. Die Feststoffe werden in 10 ml CH₂Cl₂ und 10 ml 1 n Natriumhydroxyd gelöst. Die organische Phase wird gaschromatographisch analysiert. Die Produkte werden säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert.

Beispiele 31 bis 46

Tabelle 2

Vergleich der erfindungsgemäßen Katalysatoren anhand verschiedener Substrate ^[a]

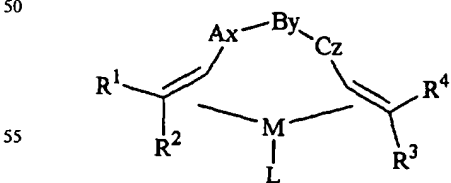
Nr.	Halogenaromat	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%] ^[b]	TON
31			1	45	900
32			8	84	1680
33			9	68	1360
34			1	29	580

35	37			8	68	1360
5	38			9	56	1120
10	39			1	35	700
15	40			8	74	1480
20	41			9	67	1340
25	42			1	27	540
30	43			8	69	1380
35	44			9	65	1300
40	45			1	89	1920
	46			8	96	1900
	47			9	92	1920
	48			8	56	5600 ^[c]

[0036] Die Beispiele belegen, daß es mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren möglich ist, in vielen Fällen Ausbeuten von mehr als 70% bei hohen Turnover-Werten zu erreichen.

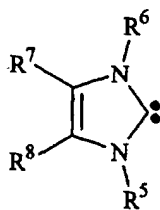
Patentansprüche

1. Carben-Dien-Komplexe von Nickel-, Palladium und Platin der allgemeinen Formel I,

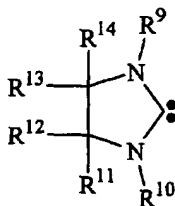


(T)

worin bedeutet
M Nickel, Palladium oder Platin,
L ein monodentater Carbenligand der Formel II oder III



(II)



(III)

A, B, C unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, eine CH₂-Gruppe, eine C(R¹⁵)_a(R¹⁶) (R₁₆)_b-Gruppe, eine N(R¹⁷)_c-Gruppe, eine Si(R¹⁸)_d(R¹⁹)_e-Gruppe, wobei a, b, c, d, e unabhängig voneinander 0 oder 1 und für den Fall, daß a, b, c, d, e mindestens eines der beteiligten Reste 0 ist, A, B und C auch Teile eines Ringsystems sein können, x, y, z 0 oder 1 und x + y + z = 1 bis 3,

R¹ bis R¹⁹ Wasserstoff, einen Alkyl-, einen Aryl-, einen Alkenylrest, O-Alkyl, O-C(O)-Alkyl, O-(Aryl), O-C(O)-Aryl, F, Cl, OH, NO₂, Si(Alkyl)₃, CF₃, CN, CO₂H, C(O)H, SO₃H, NH₂, NH(Alkyl), N(Alkyl)₂, P(Alkyl)₂, SO₂(Alkyl), SO(Alkyl), SO₂(Aryl), SO₃(Alkyl), SO₃(Aryl), S-Alkyl, S-Aryl, S-Alkenyl, NH-CO(Alkyl), CO₂(Alkyl), CONH₂, CO(Alkyl), NHCOH, NHCO₂(Alkyl), CO(Aryl), CO₂(Aryl), CH=CH-CO₂(Alkyl), CH=CH-CO₂H, P(Aryl)₂, PO(Aryl)₂, PO(Alkyl)₂, PO₃H, PO(O-Alkyl)₂, sowie für Gruppen eines beliebigen kondensierten Ringsystems,

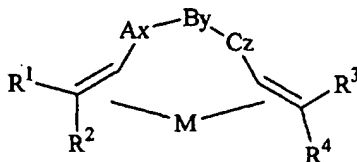
wobei Alkyl für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen und Alkenyl für einen ein- oder mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, die jeweils verzweigt und/oder mit Cl, F, Alkyl, O-Alkyl, Phenyl, O-Phenyl, OH, NH₂, CF₃ substituiert sein können, und Aryl für einen gegebenenfalls mit Cl, F, Alkyl, O-Alkyl, Phenyl, O-Phenyl substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest mit 5 bis 10 Atomen im Ring, steht.

2. Komplexe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I das Zentralmetall M für Palladium steht.

3. Komplexe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I die Dienkomponente für Diallyl-ether, Diallylamin, Diallylmethylamin, N-Acetyldiallylamin, Diallylsulfid, Diallylsilan, Diallyldimethylsilan, Divinyl-disiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyl-disiloxan, Difurfuryl-ether, Difurfurylamin, Bis(thiophen-2-ylmethyl)amin, Difurfurysulfid, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-dithien-2-yl-disiloxan, 1,1,3,3-Tetramethoxy-1,3-divinyl-disiloxan, 1,3-Dimethyl-1,3-divinyl-disiloxandiol, 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxan, 1,3,5-Trime-thyl-1,3,5-trivinyl-cyclotrisiloxan, 1,3-Divinylbenzol steht.

4. Komplexe nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I die Carbenkomponente für 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-yliden, 1,3-Bis-(1-adamantyl)-imidazol-yliden, 1,3-Bis-(tert-butyl)-imi-dazol-yliden, 1,3-Bis-(cyclohexyl)-imidazol-yliden, 1,3-Bis-(o-tolyl)-imidazol-yliden, 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-4-methylphenyl)-imidazol-yliden steht.

5. Verfahren zur Herstellung der Komplexe der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carben der Formel II oder III oder eine entsprechende Carbenvorstufe in Gegenwart einer Base mit ein-m Metall-dien-Komplex der Formel IV



(IV)

umsetzt.

6. Verwendung der Komplexe der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Katalysatoren in organisch-chemi-schen Reaktionen.

7. Verwendung nach Anspruch 5 als Katalysatoren für Olefinierungen (Heck-Reaktionen), Arylierungen und Alkenylierungen, (Suzuki- und Stille-Reaktionen), Aminierungen, Veretherungen, Carbonylierungen, Cyanierungen, Alkinylierungen (Sonogashira-Reaktionen) von Aryl-X- oder Vinyl-X-Verbindungen, wobei X für J, Br, Cl, OSO_2CF_3 , OSO_2CH_3 , $\text{OSO}_2(\text{Aryl})$, $\text{OSO}_2(\text{Alkyl})$, N_2^+ steht, Hydrosilylierungen von Olefinen, Alkinen oder Ketonen, Carbonylierungen von Olefinen und Kreuzkupplungen mit metallorganischen Reagenzien.

8. Verwendung nach den Ansprüchen 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren bei Temperaturen von 20 bis 200°C, vorzugsweise zwischen 30 und 180°C, insbesondere zwischen 40 und 160°C eingesetzt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65